

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003)

PCT

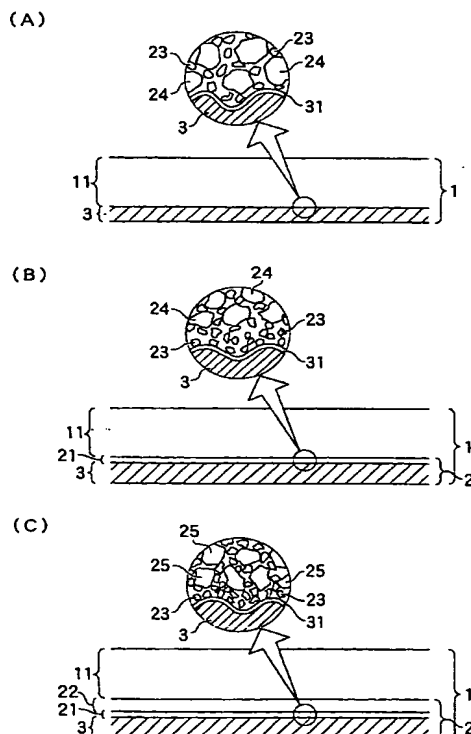
(10) 国際公開番号
WO 03/103076 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/02, 4/04, 10/40 541-8577 大阪府 大阪市中央区 久太郎町四丁目 1 番 3 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07043
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 3 日 (03.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-163396 2002 年 6 月 4 日 (04.06.2002) JP
特願2002-167507 2002 年 6 月 7 日 (07.06.2002) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 達夫 (SHIMIZU, Tatsuo) [JP/JP]; 〒107-0061 東京都港区北青山 2-5-1 シーアイテクノセールス株式会社内 Tokyo (JP). 橋本 善三 (HASHIMOTO, Zenzou) [JP/JP]; 〒107-0061 東京都港区北青山 2-5-1 シーアイテクノセールス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山口 朔生, 外(YAMAGUCHI, Sakuo et al.); 〒101-0032 東京都千代田区岩本町 2-1 5-1 O ニュー山本ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 伊藤忠商事株式会社 (ITOCHU CORPORATION) [JP/JP]; 〒
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE MATERIAL-MIXED ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, ELECTRODE STRUCTURE, SECONDARY CELL, AND METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE MATERIAL-MIXED ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 導電材混合電極活物質、電極構造、二次電池、及び導電材混合電極活物質の製造方法



(57) Abstract: The electrical connection between electrode active materials, the electrical connection between an electrode active material and an electrical connection assistant, and the electrical connection between an electrode active material and a collecting material are improved. A conductive material-mixed electrode active material prepared by stirring/mixing an electrode active material, a conductive material, and hard balls and processing the mixture, an electrode structure using the conductive material-mixed electrode active material, a secondary cell, and a method for producing a conductive material-mixed electrode active material are disclosed.

(57) 要約: 本発明の目的は、電極活物質間の導電性を高め、電極活物質と導電助剤間の導電性を高める、電極活物質と集電材間の導電性を高めることにある。本発明の構成は、電極活物質と導電材を硬球と攪拌混合して処理した導電材混合電極活物質、この導電材混合電極活物質を利用した電極構造、二次電池、及び、導電材混合電極活物質の製造方法にある。

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/103076 A1



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

導電材混合電極活物質、電極構造、二次電池、及び導電材混合電極活物質の製造方法

5

発明の属する技術分野

本発明は、電気部品の電極活物質、電極構造及び電池に関するものである。

背景技術

10 非水系電解質の二次電池は、化学電池であり、充放電などに際して集電材から印加される電流が正電極層の正極材に伝わり、正電極層の正極材が反応してイオンが放出され、負電極層に吸着される。逆に、放電時には、負電極層に吸着したイオンが放出されて正電極層に戻る。この反応時間が充放電速度を律速すると一般に考えられていた。

15 また、二次電池において、電極活物質と導電助剤とバインダの混合物を集電材表面に塗布し、バインダの接着力により集電材の表面に電極活物質と導電助剤を接着して電極構造を製造していた。そこで、電極構造の導電性を高めるために導電助剤を多く入れると、バインダの量が多くなり、結局、電極構造の抵抗を増大させる結果になった。

20 また、バインダを用いずに、電極活物質に導電材を蒸着、スパッタなどで被着し、それによる表面被覆率を40%～80%にする点が記載されている（特開2000-58063号公報参照）。しかし、電極活物質の表面を40%～80%も被覆すると、電極活物質の特性や機能を十分に引き出すことができるか疑問である。即ち、 LiCoO_2 などの電極活物質によるイオンの放出と吸引を被膜が妨げ、電極活物質面への蒸着、スパッタによる皮膜が、電極活物質の反応場所を塞いでいるとも考えられる。また、皮膜は、電極活物質表面から突出していないので、電極活物質間の導電性を高めることが難しいと考えられる。

25

発明の目的

30 本発明は、電極活物質間の導電性を高めることを目的とする。
又は、本発明は、電極活物質と導電助剤間の導電性を高めることを目的とする。
又は、本発明は、電極活物質と集電材間の導電性を高めることを目的とする。

又は、本発明は、性能の良い電極構造を提供することを目的とする。

又は、本発明は、電極構造を有する性能の良い電気部品を提供することを目的とする。

5 本発明の概要

本発明者は、電極活物質と導電材を硬球とともに攪拌と混合を行う（攪拌混合することにより、導電材が混合した、特性の優れた電極活物質を製造できることを見出した。導電材と電極活物質が混合した導電材混合電極活物質、或いは、導電材が結合していると考えられる導電材混合電極活物質又は導電材結合電極活物質を製造することができた。それによって、電池やキャパシタなどの電気部品の電極構造において、電子やイオンの導電性が高められると考えられる。導電材を電極活物質の周囲に混合又は結合することで、隣接する電極活物質間の導電性を高め、また、電極活物質と集電材間の導電性を高めることができる。また、電極活物質を導電材の皮膜で被覆することがないので、イオンの放出と吸引が容易に行われ、電極活物質の特性や機能を十分に引き出すことができると考えられる。

本発明は、電極活物質と導電材は、硬球と攪拌混合して処理されることを特徴とする、導電材混合電極活物質にある。

本発明は、また、集電材と、電極活物質と導電材を硬球と攪拌混合して処理した導電材混合電極活物質を有する電極層とを備え、集電材の面上に電極層を形成してなることを特徴とする、電極構造にある。

本発明は、また、集電材と、電極活物質と導電材を硬球と攪拌混合して処理した導電材混合電極活物質を有する電極層とを備え、集電材の面上に該電極層を形成してなる電極構造を、少なくとも一方の電極として用いることを特徴とする、二次電池にある。

本発明は、また、電極活物質と導電材は、硬球と攪拌して処理されることを特徴とする、導電材混合電極活物質の製造方法にある。

本発明は、また、集電材と、電極活物質の周囲に綿状様の導電材が結合している導電材混合電極活物質を有する集電層とを備え、集電材の面上に集電層を配置していることを特徴とする、集電構造にある。

本発明は、また、集電材と、導電助剤を有する集電層と、綿状様の導電材が結合している導電材混合電極活物質を有するアンカー層を備え、導電材混合電極活物質

が集電層に食い込み、集電材の面上に集電層と、集電層の面上にアンカー層とを多層に配置していることを特徴とする、集電構造にある。

本発明は、また、集電材と、電極活物質の周囲に綿状様の導電材が結合している導電材混合電極活物質を有する電極層とを備え、導電材の面上に電極層を配置していることを特徴とする、電極構造にある。

本発明は、また、電極活物質の周囲に綿状様の導電材が結合している導電材混合電極活物質を有する電極層を集電材の面上に有する電極構造と、集電材を有する電極構造とからなる一对の電極構造を具備し、一对の電極構造との間に電解物質を有することを特徴とする、二次電池やキャパシタにある。

図面の簡単な説明

図 1 は、電極構造の説明図である。

図 2 は、電池構造の説明図である。

図 3 は、導電材混合電極活物質の製造装置（H型製造装置）の説明図である。

図 4 は、他の導電材混合電極活物質の製造装置（L型製造装置）の説明図である。

図 5 は、 LiMn_2O_4 の電子顕微鏡写真（SEM）である。

図 6 は、導電材混合電極活物質の電子顕微鏡写真（SEM）である。

図 7 は、塗布装置と乾燥装置の説明図である。

図 8 は、加熱装置と押圧装置の説明図である。

図 9 は、ビーカー電池の説明図である。

図 10 は、リチウム二次電池の充放電測定値のグラフである。

図 11 は、リチウム二次電池の充放電容量のグラフである。

図 12 は、正電極電極構造のボルタモグラムである。

符号の説明

1・・・電極構造、11・・・電極層、12・・・正電極構造、13・・・負電極構造、
2・・・集電構造、21・・・集電層、22・・・アンカー層、23・・・導電助剤、2
4・・・電極活物質、25・・・アンカー物質、3・・・集電材、31・・・酸化皮膜、
4・・・電池、41・・・電解物質、42・・・セパレータ、5・・・導電材結合電極
活物質の製造装置、51・・・電極活物質粉末、52・・・導電材粉末、53・・・処理
容器、6・・・パレル、61・・・出入口、62・・・蓋、63・・・硬球、64・・・流
動板、7・・・乾燥装置、71・・・巻出部、72・・・巻取部、73・・・塗布装置、

7 3 1・・・ドクターブレードコータヘッド、7 3 2・・・混合物、7 4・・・排気口、
7 4 1・・・温風ノズル、7 5・・・コンベア、7 6・・・移動ローラー、8・・・押圧
装置、8 1・・・加熱部、8 2・・・加熱器、8 3・・・押圧部、8 4・・・ワークロール、
8 5・・・バックアップロール、8 6・・・圧力装置、9・・・ビーカー電池、9 1・・・
5 容器、9 2・・・正極、9 3・・・対極、9 4・・・参照極、9 5・・・電解液、

発明の実施の形態

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態について説明する。

< 1 > 電池やキャパシタなどの電気部品の電極

- 10 電池やキャパシタ（電気二重層キャパシタ、電気二重層コンデンサ）の電極は、
イオンとの間で電気の受け渡しができるもの、又はイオンを引きつけることができ
るものである。そのため、電極は、例えば図 1 のように、集電材 3 の面上にイオン
の受け渡しができる電極層 1 1 を形成した電極構造 1 とする。電極構造 1 は、図 1
（A）のように集電材 3 の面上に電極層 1 1 を形成したもの、図 1 （B）のように
15 集電材 3 の面上に集電層 2 1 を形成し、その上に電極層 1 1 を形成したもの、又は、
図 1 （C）のように集電材 3 の面上に集電層 2 1 を形成し、その上にアンカー層 2
2 を形成し、更に、アンカー層 2 2 の上に電極層 1 1 を形成したものがある。なお、
面上とは、その面に直接接していても、又は、面との間に他の層を介して配置して
も良い。
- 20 電池の正電極構造 1 2 の電極層は、 LiMn_2O_4 などの電極活物質が使用され、
負電極構造 1 3 の場合、グラファイトやハードカーボンなどの電極活物質が使用さ
れる。また、キャパシタの正電極構造の電極層と負電極構造の電極層は、リチウム
などのイオンを多量に付着できる高表面積の電極活物質が使用される。

- 25 電池 4 又はキャパシタは、例えば、図 2 （B）のように、正電極構造 1 2 と負電
極構造 1 3 をセパレータ 4 2 を介在して対向して配置し、その間に電解液などの電
解物質 4 1 を配置することにより構成される。

< 2 > 電極活物質

- 30 電極活物質 2 4 は、イオンを授受するものであり、例えば、リチウム電池の場合、
正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などリチウム
活物質がある。負極活物質としては、カーボン系材料、リチウム金属など金属があ
る。

キャパシタの電極活物質 2 4 としては、高表面積材料が使用できる。特に炭素材料を水蒸気賦活処理法、熔融 KOH 賦活処理法などにより賦活化した活性炭素が好適である。活性炭素としては、例えば、やしがら系活性炭、フェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンなどが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。中でも、大きな静電容量を実現する上でフェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンが好ましい。

< 3 > 導電助剤

導電助剤 2 3 は、導電性が高く、電極構造 1 の導電率を高めるものである。導電助剤 2 3 は、集電層 2 1 で使用される場合、アンカー物質 2 5 の径より小さく、アンカー物質 2 5 の周囲に付着し易いものがよい。導電助剤 2 3 がアルミニウムの不働態皮膜に接する場合、導電助剤 2 3 は、炭素物質が好ましく、炭素物質が不働態皮膜に付着している個所で不働態皮膜の伝導率が高まると考えられる。導電助剤 2 3 は、例えばカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、天然黒鉛、人造黒鉛、V G C F やカーボンナノチューブなどの炭素繊維などが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

< 4 > 導電材混合電極活物質

導電材混合電極活物質は、導電材と電極活物質 2 4 が混合したもの、又は導電材と電極活物質 2 4 が結合したものである。混合又は結合とは、バインダを使用することなく、導電材と電極活物質との間で電子の移動が容易にでき、イオンの放出と吸引などの出入りが容易にできるなど電極活物質の特性や機能を発揮できる状態を言う。結合とは、特に導電材が電極活物質の周囲に綿状様で結合している状態と考えられる。綿状様とは、綿状、カビ状、ヒゲ状、線状、糸状などからなっている状態をいう。導電材混合電極活物質は、このように、綿状様の小さい導電材が電極活物質 2 4 の周囲に点様で結合していると考えられる。ここで、点様とは、1 点に限らず、複数の点からなっているてもよく、電極活物質のイオンの放出や吸引を実質的に制限することがないように面状に覆わない状態を言う。導電材混合電極活物質は、電池やキャパシタ（コンデンサ）などの電気部品に使用できる。

< 5 > 集電材

集電材 3 は、導電性が極めて高い材料が使用される。正電極の集電材 3 として、一般的には、アルミニウム箔が使用され、負電極の集電材 3 として、例えば銅箔や金属（Li 電池の場合、Li 金属）が使用される。一対の電極構造 1 の少なくとも一方の集電材 3 の表面に凹部を形成すると良い。これにより、集電材 3 と接する層、例えば電極層 1 1 や集電層 2 1 との界面面積を増大し、接触電気抵抗を低減することができる。また、凹部により集電材 3 と接する層との密着性、付着性を高め、集電材 3 と接する集電層 2 1 また電極層 1 1 を強固に固着することができる。集電材 3 の凹部は、表面粗さの基準による中心線平均粗 $R_a = 0.1 \mu m \sim 2 \mu m$ 程度とする。

アルミ箔は、電極を製造する段階では、表面に酸化皮膜が自然に形成されている。電池やキャパシタとして組み立てられ、電解液を注入し電流が流れると、その表面に不動態皮膜が生成することもある。不動態皮膜は、電解液による集電材 3 の腐食を防止することができ、及び、集電材 3 の耐食性の向上を得ることができる。一方、不動態皮膜は、絶縁性を有しているので、電極の電流を制限することになるが、不動態皮膜に炭素粒子を接することにより、炭素粒子が接している付近の不動態皮膜に点欠陥が生じ、導電性が高まると考えられる。そこで、集電材 3 の凹部による界面面積の増大と、導電助剤が凹部より小さく、凹部内に入ることにより、凹部の界面付近に導電助剤が多量に接触することにより、集電材の界面に点欠陥が多数発生し、抵抗を低減することができる。

集電材 3 は、片面上に電極層 1 1 を形成しても、又は両面上に電極層 1 1 を形成しても良い。片面にするか両面にするかは、電池やキャパシタの電気機器において電極構造 1 をどのように使用するかによって決まるものである。

< 6 > 集電構造

集電構造 2 は、集電材 3 に集電層 2 1 が形成され、集電材 3 の界面の電気抵抗を減らすものであり、電池やキャパシタの電極構造 1 に使用される。集電層 2 1 は、導電助剤 2 3 とバインダを有し、例えば図 1 (B) に示すように、集電材 3 の面に導電助剤 2 3 を被着して形成され、例えば数ミクロン程度の厚さに薄く形成すると良い。集電層 3 には、更に、アンカー物質 2 5 を加えても良い。

アンカー物質 2 5 を加える場合、集電材 3 にアンカー物質 2 5 の一部を強い押圧力で強く固着する。導電助剤 2 3 を集電材 3 の表面に強固に固着すると良い。アル

ミニウムの集電材 3 の表面にアンカー物質 2 5 を固着することと、バインダの接着力を利用して、アンカー物質 2 5 を集電材 3 に強固に固着する。導電助剤 2 3 は、アンカー物質 2 5 の周囲にも付着させ、アンカー物質 2 5 と共に集電材 3 の表面付近に固定することができる。また、導電助剤 2 3 は、集電材 3 の表面により接近させることができる。この集電層 2 1 の形成により、集電材 3 の界面における点欠陥を増大し、結果的に電気抵抗を低減できる。集電層は、 $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましい。

例えば図 1 (C) の集電構造のように、集電材 3 に導電助剤 2 3 とバインダからなる集電層を付着する。次に、集電層 2 1 の上にアンカー物質 2 5 と導電助剤 2 3 とバインダとからなる第 2 層を付着してアンカー層 2 2 とする。この際、強い押圧力（例えば転圧力）でアンカー物質 2 5 を集電層 2 1 又は集電材 3 に固着させる。このように、集電層 2 1 とアンカー層 2 2 の 2 層にすることにより、より導電助剤 2 3 を集電材 3 に高密度に接近して固定することができる。アンカー層は、 $2 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。なお、図 1 (A) ～図 1 (C) の集電材 3 は、凹部を有するものを使用した例を示している。

< 7 > アンカー物質

アンカー物質 2 5 は、集電材 3 の表面に掛止する、即ち表面に強固に固着されるものであり、例えば、強い押圧力で集電材 3 の表面に固着し、バインダの接着力を利用して強固に固着される。アンカー物質 2 5 は、表面に導電助剤 2 3 が付着しやすいものがよい。そのためには、例えば表面に凹凸部があり、導電助剤 2 3 より大きいものが好ましい。アンカー物質 2 5 は、導電物質や電極活物質 2 4、導電材混合電極活物質が好ましい。導電物質は、アンカーの機能と共に、集電材界面との導電性を高めることができる。また、電極活物質 2 4 は、アンカーの機能と共に、イオンの交換ができる電極層 1 1 の役割もすることができる。アンカー物質 2 5 は、図 2 (A) のように、付着した導電助剤 2 3 と共に、集電材 3 の表面に食い込むことにより、集電材表面の酸化皮膜などの皮膜を破り、集電材の金属部分と直接接触すると考えられる。アンカー物質 2 5 は、アンカー機能を生ずればよく、好ましくは、粒径が $0.5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の単粒又はぶどうの房のような房状結合粒を使用できる。

< 8 > 電極層

電極層 1 1 は、導電材混合電極活物質と導電助剤 2 3 とバインダを有するものであり、電解物質 4 1 との間でイオンのやり取りをする。電極層 1 1 は、集電材 3、集電層 2 1、また、アンカー層 2 2 の面上に形成される。電極層 1 1 は、導電助剤 2 3 とバインダを少なくするとよい。電極層 1 1 は、正電極活物質 1 2 又は負電極活物質 1 3 の少なくとも一方に、導電材混合電極活物質を使用する。電極層は、10 μm ~ 120 μm が好ましく、特に 50 μm ~ 80 μm が好ましい。

< 9 > バインダ

バインダは、集電材 3 の面上に集電層 2 1、電極層 1 1、電極活物質 2 4、導電助剤 2 3 などを付着するものである。例えば、P V D F などが使用される。

< 10 > 電解物質

電解物質 4 1 は、液状、ゲル状、又は固体状などで、イオンが正電極構造 1 2 と負電極構造 1 3 との間を移動できるものであり、例えば、ジブチルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタンなどが挙げられる。

< 11 > セパレータ

セパレータ 4 2 は、正負極電極構造間の電氣的接触を防止しイオンが通過できるものであり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの多孔質材料が使用できる。

以下、導電材混合電極活物質と集電材の製造方法を説明する。

< 1 > 導電材混合電極活物質の製造装置

導電材混合電極活物質の製造装置 5 の一例を図 3 に示す。図 3 は、H 型製造装置（縦型回転式）である。この製造装置は、電極活物質粉末 5 1 を入れる電極活物質用供給容器 5 1 1、及び導電材粉末 5 2 を入れる導電材用供給容器 5 2 1 を備えている。各容器 5 1 1、5 2 1 には定量切り出しブレード 5 1 2、5 2 1 を備え、モータなどの駆動装置 5 1 3、5 2 3 で駆動される。また、各容器 5 1 1、5 2 1 には呼吸器 5 1 4、5 2 4 が備えられ、気圧の調整が行われる。各容器 5 1 1、5 2 1 は蓋 5 1 5、5 2 5 で密封することができる。各容器 5 1 1、5 2 1 は、処理容器に投入通路 5 1 6、5 2 6 で接続している。処理容器 5 3 には、モータなどの駆動装置 5 3 3 で回転するコア 5 3 1 と、コア 5 3 1 の周囲に攪拌ブレード 5 3 2 が

取り付けてある。また、処理容器 5 3 には、鋼製、ステンレス製など多数の硬球 5 3 4 が収納してある。硬球 5 3 4 は、鋼球、ステンレス球、セラミック球、テフロン (R) ライニング球などを使用できる。コア 5 3 1 の回転は、低速から例えば毎分数千回の高速回転まで可能である。処理容器 5 3 は、蓋 5 3 5 で密封でき、呼吸器 5 3 6 が供えられている。処理容器 5 3 は、排出通路 5 3 7 と接続されている。排出通路 5 3 7 は、開閉装置 5 3 8 で開閉される。排出通路 5 3 7 は、処理済容器 5 3 9 まで設置されている。

また、他の製造装置の一例を図 4 に示す。図 4 は、L 型製造装置 (水平回転式) である。この製造装置は、水平に回転するバレル 6 を備えている。バレル 6 は、蓋 6 2 を有する出入口 6 1 を備えている。出入口 6 1 から電極活物質、導電材や硬球 6 3 を出し入れする。この装置の硬球 6 3 は、重量の大きなものが適している。バレル 6 の内部には流動板 6 4 を配置する。

< 2 > 導電材混合電極活物質の製造装置の使用方法

H 型製造装置の場合、電極活物質 5 1 の粉体を電極活物質用容器 5 1 1 に収納し、また、導電材 5 2 の粉体を導電材用容器 5 2 1 に収納する。これら粉体は、各容器 5 1 1、5 2 1 の定量切り出しブレード 5 1 2、5 2 2 を駆動装置 5 1 3、5 2 3 により駆動して適量取り出され、投入通路 5 1 6、5 2 6 を通して処理容器 5 3 に投入される。この際、呼吸器 5 1 4、5 2 4 により各容器 5 1 1、5 2 1 内の圧力は調整される。処理容器 5 3 の駆動装置 5 3 3 がコア 5 3 1 を駆動することにより、電極活物質と導電材は、処理容器 5 3 においてブレード 5 3 2 によって硬球 5 3 4 と攪拌され、硬球 5 3 4 などにより電極活物質と導電材に衝撃力が付与され、攪拌と混合が行われ、導電材が電極活物質と混合し、導電材混合電極活物質が得られる。処理された粉体、導電材混合電極活物質は、開閉装置 5 3 8 により排出通路 5 3 7 を開閉し、処理済容器 5 3 9 に排出される。

L 型製造装置の場合、バレル 6 の中に一度に処理する電極活物質と導電材の粉体を投入する。バレル 6 を矢印の方向に回転すると、電極活物質と導電材は流動板 6 4 などにより硬球 6 3 と共に回転して混ざり合い、硬球 6 3 と共に落下して、攪拌と混合が行われる。これにより、電極活物質と導電材に衝撃力が付与され、導電材が電極活物質と混合し、導電材混合電極活物質が得られる。蓋 6 2 を開けて出入口 6 1 から取り出す。

< 3 > 凹部を有する集電材の製造

集電材 3 に凹部を形成する 1 つの方法として、液体ホーニング処理がある。この方法は、研磨材、水などの液体、酸化防止剤などを混ぜた混合物を圧縮空気によりノズルから集電材 3 の箔表面に均等に吹き付ける。処理後、直ぐに洗浄し、温風を吹き付けて洗浄液を乾燥させる。これによる表面粗さは、中心線平均粗さとして、 $Ra = 0.1 \mu m \sim 2 \mu m$ 程度とする。

以下、リチウム二次電池の実施例を説明する。

< 1 > 導電材混合電極活物質

- 10 導電材混合電極活物質は、正極活物質と導電材である導電助剤を用いて、導電材混合電極活物質の製造装置を用いて製造する。電極活物質の粉体は、マンガン酸リチウム $LiMn_2O_4$ (LM-9、日揮化学社製) を使用し、導電材は、ケッチンブラック (ケッチンブラック EC、ケッチンブラックインターナショナル社製) KB を使用した。 $LiMn_2O_4$ と KB は、82.22% 対 17.78% の割合 (重量比) で、導電材混合電極活物質の製造装置に投入し、約 4 時間処理を行った。

< 2 > 顕微鏡写真

- 原料となるマンガン酸リチウム $LiMn_2O_4$ の粉体の電子顕微鏡写真 (SEM) を図 5 に示す。この電子顕微鏡写真は倍率が 1 万倍であり、大きさを示すために $1 \mu m$ の線分が写真に示されている。図 5 は、マンガン酸リチウムの 1 つの粒子の一部を示しており、1 つの粒子は、多数の小さな結晶が結合した形状を有している。結合している各小さな結晶の表面は、きれいな平面を示している。結合している各小さな結晶の角部は、各平面が交差しており、鮮明である。

- 25 処理した導電材混合電極活物質の粉体の電子顕微鏡写真 (SEM) を図 6 に示す。この電子顕微鏡写真は倍率が 2 万倍であり、大きさを示すために $1 \mu m$ の線分が写真に示されている。図 6 は、マンガン酸リチウムの表面は綿状様の状態であり、処理前の表面状態とは異なっている。マンガン酸リチウムの周囲に無数の綿状様の導電材が混合して存在している。特に、マンガン酸リチウムが欠損して小さくなった表面に無数の綿状様の導電材が結合しているように考えられる。例えば、導電材混合電極活物質を電極構造に使用した場合、この綿状様の導電材により電極活物質と電極活物質との間の導電性が高まり、また、電極活物質の表面は、イオンの出入に対して被覆されていないので、電極活物質としての特性や機能を十分に引き出すこ

とができる。

< 3 > 凹部を有する集電材の製造

集電材 3 に凹部を形成する 1 つの方法として、液体ホーニング処理がある。この方法は、研磨材、水などの液体、酸化防止剤などを混ぜた混合物を圧縮空気によりノズルから集電材 3 の箔表面に均等に吹き付ける。処理後、直ぐに洗浄し、温風を吹き付けて洗浄液を乾燥させる。これによる表面粗さは、中心線平均粗さとして、 $Ra = 0.1 \mu m \sim 2 \mu m$ 程度とする。

< 4 > 正電極構造

正電極構造は、アルミ箔に導電材混合電極活物質とバインダと溶媒の混合物を塗布して形成された。集電材は、アルミ箔（昭和電工社製、中心線平均粗さ： $Ra = 0.623 \mu m$ ）を使用した。バインダは、PVDF（呉羽化学社製）を使用した。電極層の成分の割合は、 $LiMn_2O_4$ 71.20 重量%、KB 15.40 重量%、PVDF 13.40 重量%とし、この材料にNMP（Nメチル2ピロリドン）を固形分約 50% になるように追加した。この混合物をミキサーで攪拌する。攪拌後、スラリーをアルミ箔にドクターブレード法にて、10 数ミクロンの厚さで塗布する。塗布するために、例えば図 7 に示すように、巻出部 71 から集電材 3 を巻き出し、塗布装置 73 や乾燥装置 7 を通し、移動ローラー 76 とコンベア 75 で移送し、巻取部 72 で巻き取る。塗布装置 73 では、電極層用混合物を入れてあり、巻取部 72 で集電材 3 を巻き取ることにより、ドクターブレードコータヘッド 731 で混合物 732 を集電材 3 に塗布する。混合物 732 が塗布された集電体 3 は、乾燥装置 7 に入り、塗布された混合物 732 は温風ノズル 741 にあたり、溶剤が蒸発し、乾燥する。蒸発した気体は、排気口 74 から排気する。

乾燥後、押圧装置で圧延処理する。乾燥した塗布層を有する電極構造 1 は、例えば図 8 に示すように、加熱押圧装置 8 で押圧される。この押圧の際、常温で押圧する場合（常温プレス）と、加熱して押圧する場合（ホットプレス）がある。加熱して押圧する場合、加熱部 81 の加熱器 82 で例えば $80^\circ C \sim 130^\circ C$ 程度で加熱する。押圧部 83 は、当社のスーパープレス（小径ロール：直径 15 cm と、大径ロール：直径 25 cm の対のワークロール 84）を有し、 $300 kg/cm \sim 1000 kg/cm$ が望ましい。なお、小径のワークロール 84 と大径のワークロール 84 の代わりに、小径ロールと小径ロールとの対を利用しても良い。なお、押圧装置

7の前記スーパープレスは、ワークロール84の径を小さくし、電極構造などの被押圧材との接触面積を小さくし、大きな押圧力（回転による圧力であるので転圧力）を付与できるように構成してある。その代わり、太いバックアップロール85でワークロール84の撓みを防止している。

5

<5>リチウム二次電池

リチウム二次電池は、図9に示すようなビーカーの容器91を使用したビーカー電池9とする。正極92は、導電材混合電極活物質を使用した正電極構造であり、その面積は、 0.4 cm^2 程度である。対極93は、Pt金属を使用した。正極と
10 対極の間隔は1 cmとした。参照極94は、Agを使用した。電解液95は、1 Mの $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DME}$ (50:50) を用いた。

<6>リチウム二次電池の充放電曲線

リチウム二次電池を0.2 mAで充放電した時の時間と電圧の曲線を一例として
15 図10(A)に示す。このグラフは、450秒間でカットオフ電圧4.4 Vまで充電され、次の450秒間で放電することを示している。この曲線から充電容量は90 mA sとなり、放電容量は90 mA sとなった。

また、リチウム二次電池を26 mAで充放電した時の時間と電圧の曲線を一例として図10(B)に示す。このグラフは、17.4秒間でカットオフ電圧4.4 V
20 まで充電され、次の17.6秒間で放電することを示している。この曲線から充電容量は45.24 mA sとなり、放電容量は45.76 mA sとなった。電解液の抵抗は、充電から放電に切替えた際の電圧差0.65 Vから求め、 $125\ \Omega$ であった。

表1は、充放電電流を0.2 mA、0.4 mA、・・・と変えて測定した結果を示したものである。図11は、その中の幾つかについて、電圧と充放電容量（iR補正を行っている）の関係の曲線を示したものである。これらの測定は、23℃の温度で、21サイクル充放電を繰り返して行った。カットオフ電圧は、3.0 V～4.4 Vであった。

表 1

Cレート	充電容量 / mAs	放電容量 / mAs	iRロス / V
8	90	90	0.025
16	86	88.8	0.05
24	85.8	86.76	0.075
32	82.8	83.2	0.1
40	82.1	82.5	0.125
48	78.12	78.72	0.15
56	76.09	76.16	0.175
64	69.76	72	0.2
72	67.23	68.13	0.225
80	63	63.2	0.25
88	59.18	59.62	0.275
96	54.24	52.08	0.3
104	45.24	45.76	0.325

この表やグラフから、充電容量に対する放電容量は100%であった。このことは、充電した量が殆ど放電でき、容量ロスがないことを示している。この結果は、104CのCレートでも同じであった。

5

< 7 > 正電極構造のボルタモグラフ

正電極構造のボルタモグラフを図12に示す。電位掃引速度が1mV/sの場合、正極の電位で掃引すると、電圧0.96V付近と1.1V付近にマンガン酸リチウム特有のダブルピーク、また、反転して負極の電位で掃引すると、1.0V付近と、

10 0.85V付近にダブルピーク（ピーク電流：-0.3mA付近）が現れた。

本発明は、次のような効果を得ることができる。

本発明は、電極活物質間の導電性を高めることができる。

又は、本発明は、電極活物質間の導電性を高めることができる。

15 又は、本発明は、電極活物質と導電助剤間の導電性を高めることができる。

又は、本発明は、電極活物質と集電材間の導電性を高めることができる。

又は、本発明は、性能の良い電池やキャパシタを提供することができる。

請求の範囲

1. 電極活物質と導電材は、硬球と攪拌混合して処理されることを特徴とする、導電材混合電極活物質。
- 5 2. 請求項 1 に記載の導電材混合電極活物質において、電極活物質の周囲に導電材が結合していることを特徴とする、導電材混合電極活物質。
- 10 3. 請求項 1 に記載の導電材混合電極活物質において、電極活物質はマンガン酸リチウムであることを特徴とする、導電材混合電極活物質。
4. 集電材と、
電極活物質と導電材を硬球と攪拌混合して処理した導電材混合電極活物質を有する電極層とを備え、
- 15 集電材の面上に電極層を形成してなることを特徴とする、電極構造。
5. 請求項 4 に記載の電極構造において、
電極層と接する集電材の表面が凹部を有することを特徴とする、電極構造。
- 20 6. 請求項 4 に記載の電極構造において、
集電材と電極層の間に導電助材とアンカー物質からなる集電層を有することを特徴とする、電極構造。
7. 集電材と、
- 25 電極活物質と導電材を硬球と攪拌混合して処理した導電材混合電極活物質を有する電極層とを備え、
集電材の面上に該電極層を形成してなる電極構造を、少なくとも一方の電極として用いることを特徴とする、二次電池。
- 30 8. 請求項 7 に記載の二次電池において、正の電極構造の電極活物質はマンガン酸リチウムであり、導電材はカーボンであることを特徴とする、二次電池。

9. 電極活物質と導電材は、硬球と攪拌して処理されることを特徴とする、導電材混合電極活物質の製造方法。

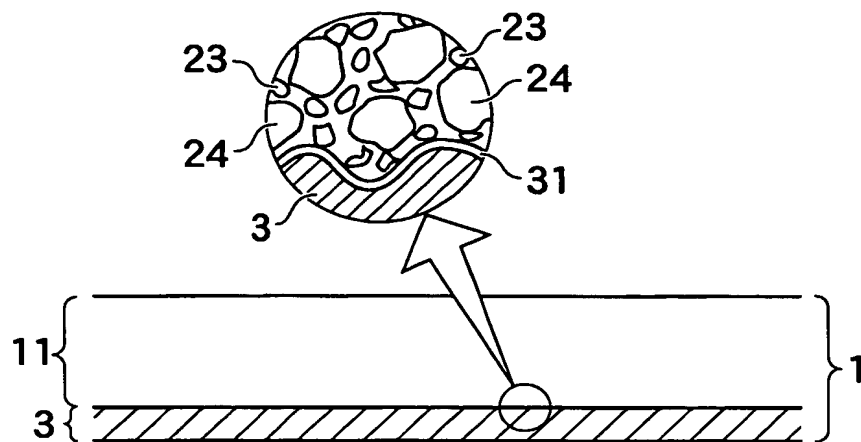
5 10. 請求項9に記載の導電材混合電極活物質の製造方法において、電極活物質の周囲に綿状様の導電材を結合することを特徴とする導電材混合電極活物質の製造方法。

10 11. 請求項9に記載の導電材混合電極活物質の製造方法において、電極活物質は、マンガン酸リチウムであることを特徴とする、導電材混合電極活物質の製造方法。

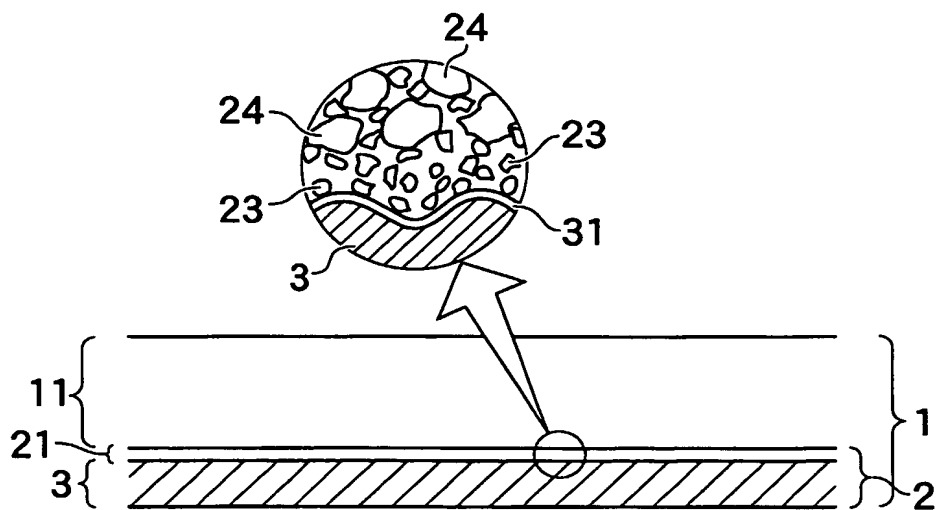
1/10

図 1

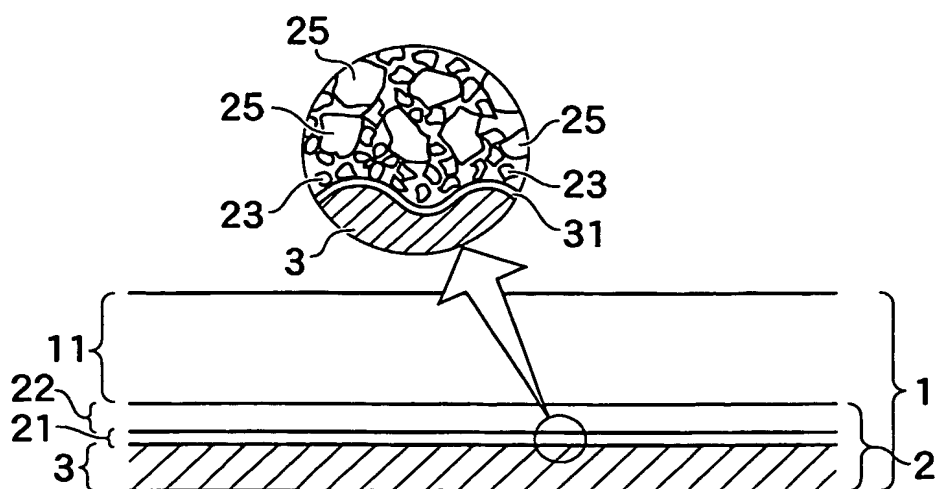
(A)



(B)



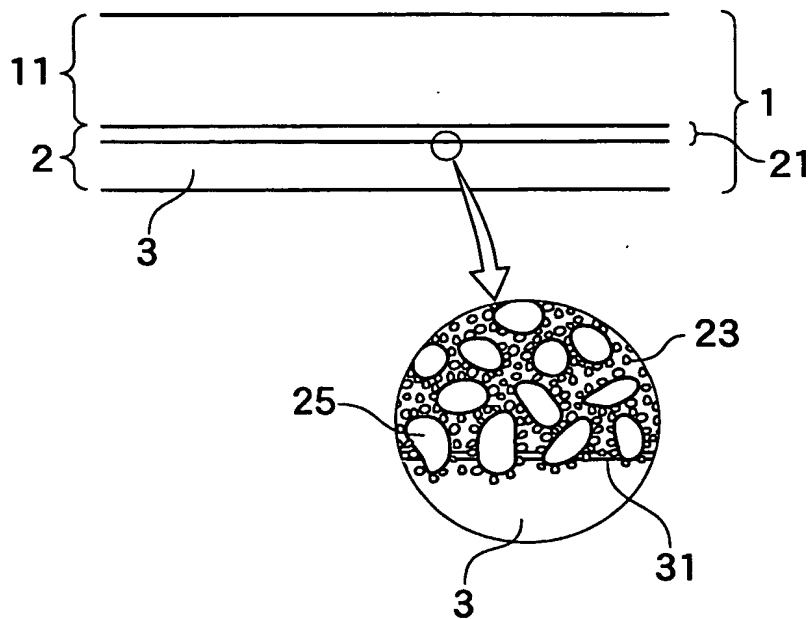
(C)



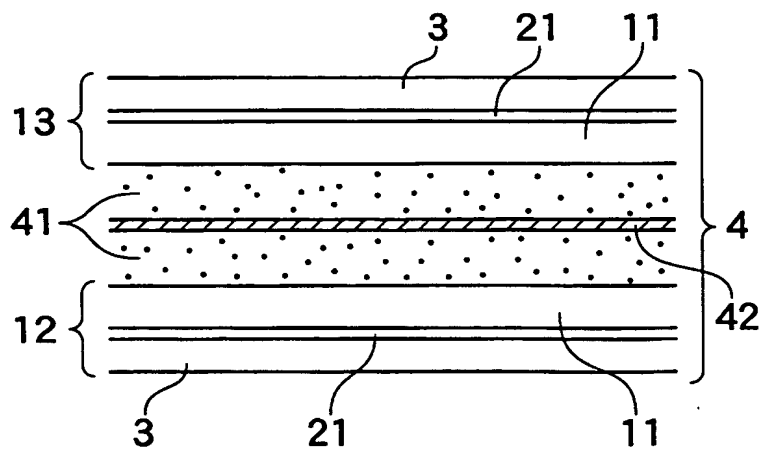
2/10

図 2

(A)

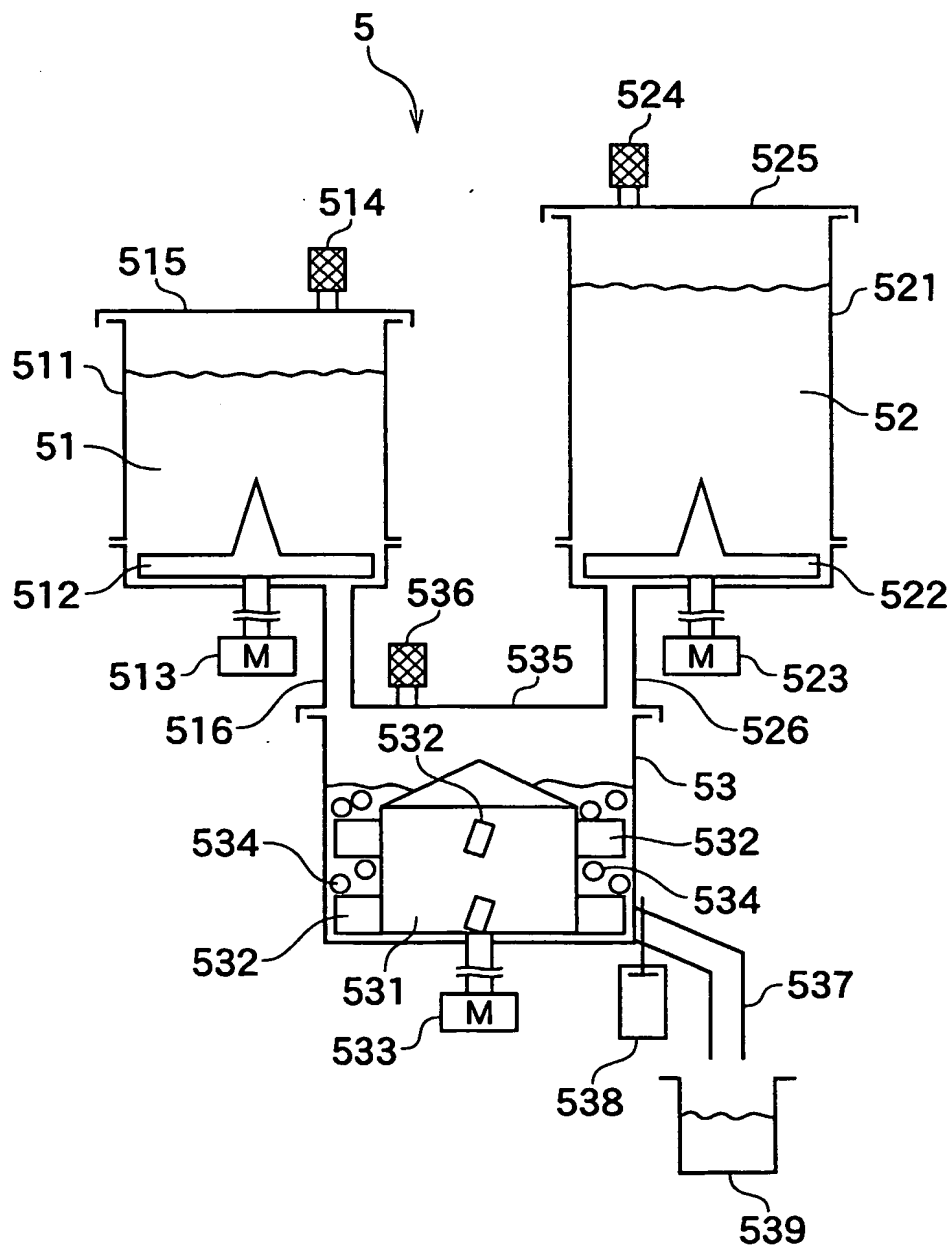


(B)



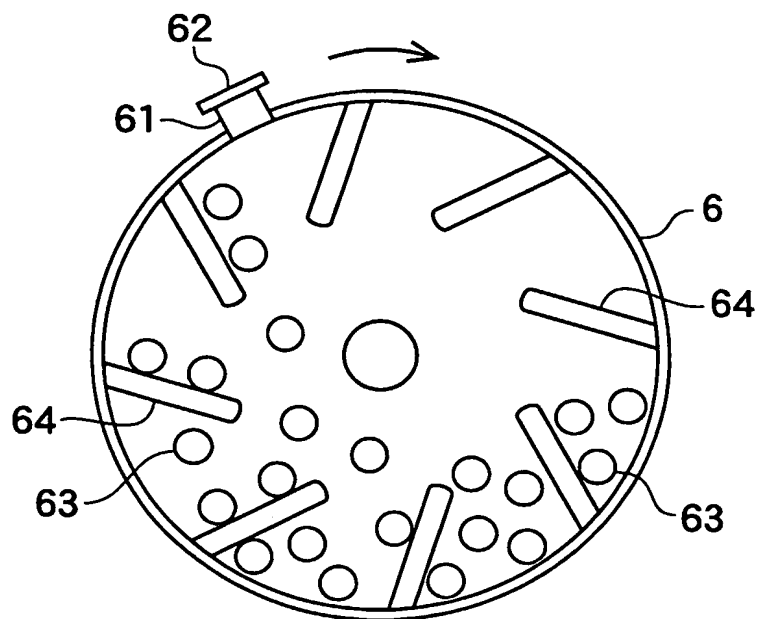
3/10

図 3



4/10

図 4



5 / 10

図 5

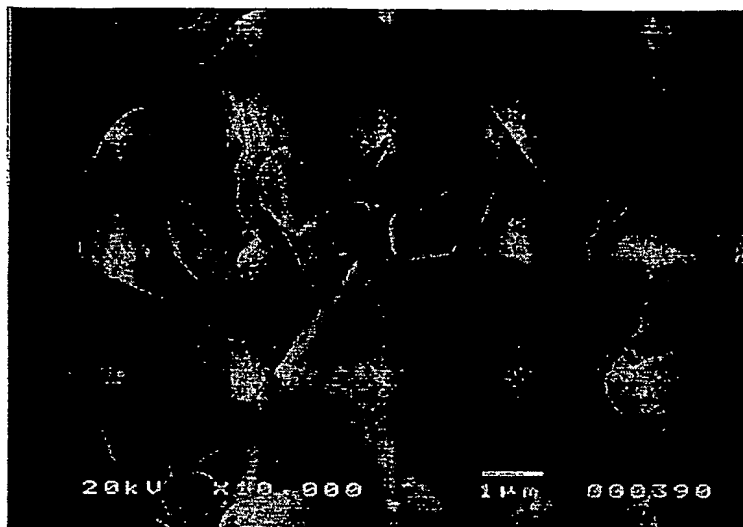
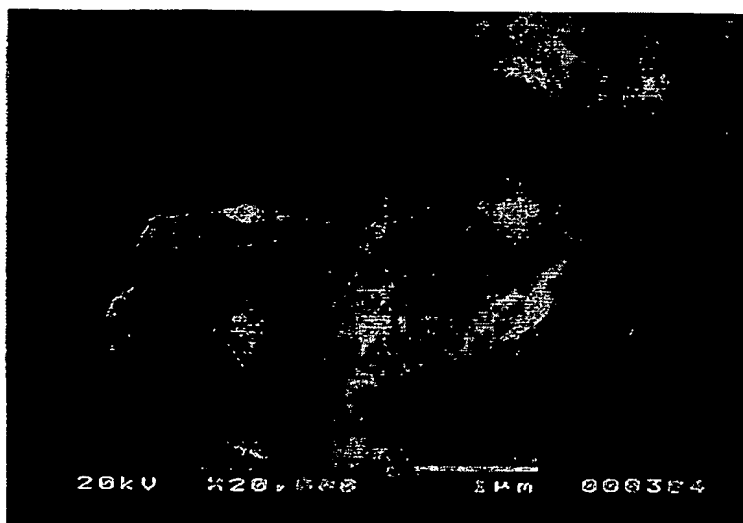


図 6



6/10

図 7

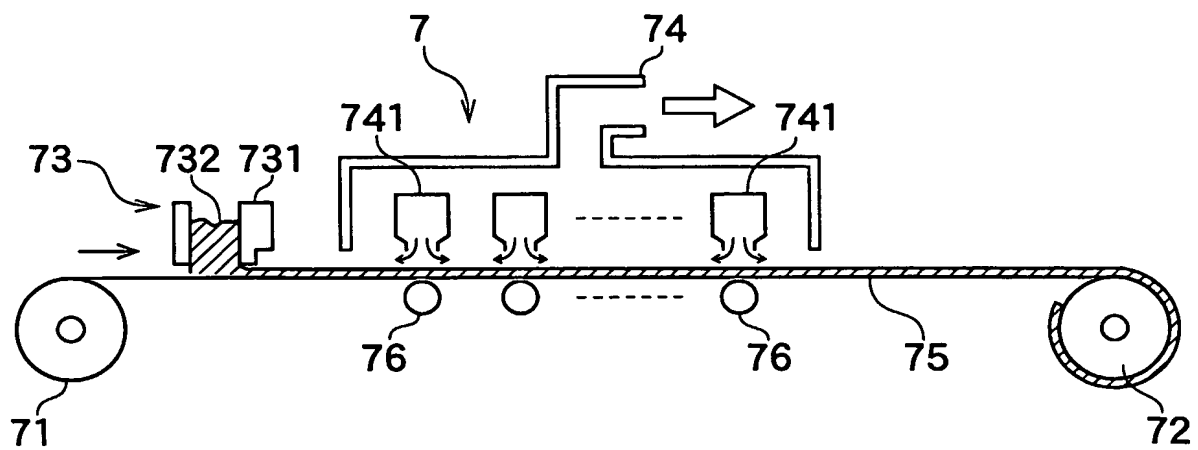


図 8

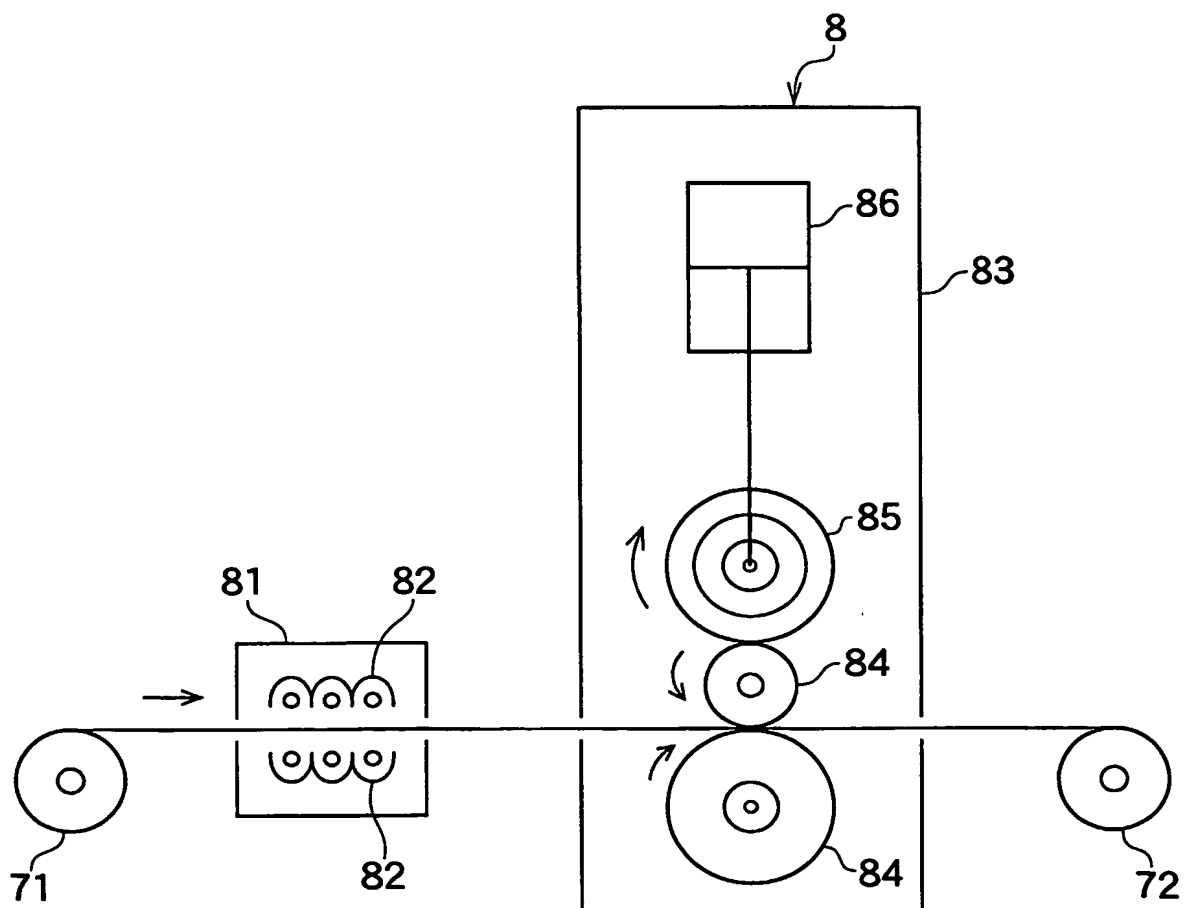
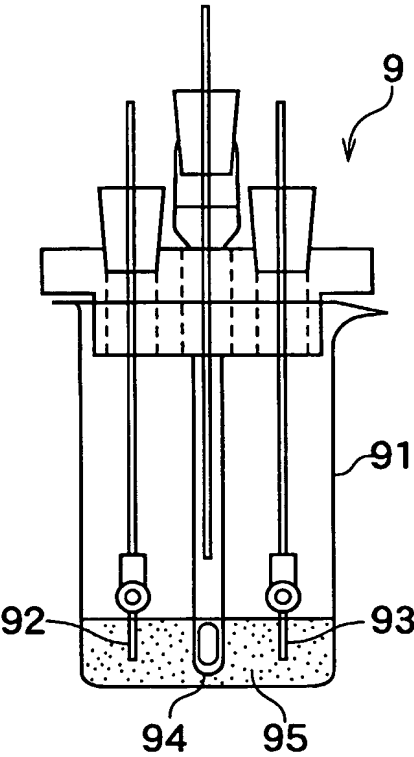
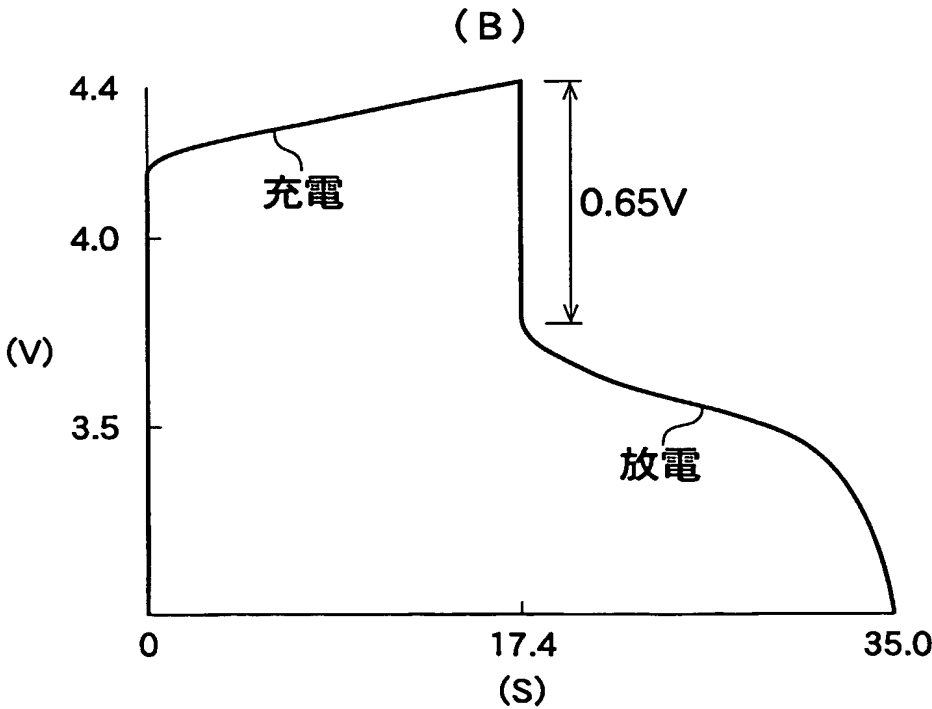
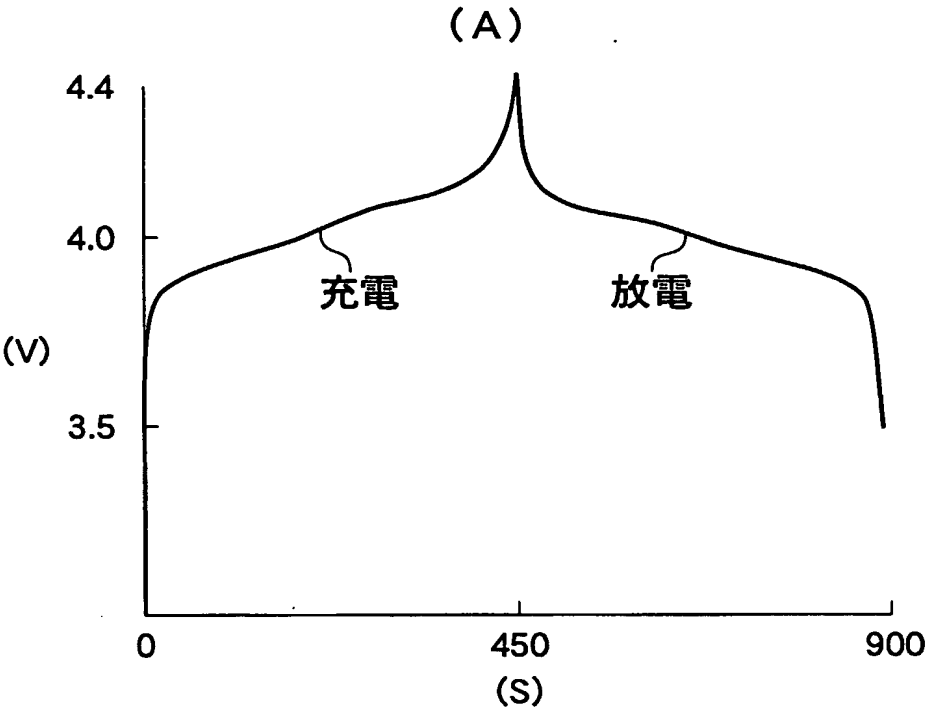


図 9



8/10

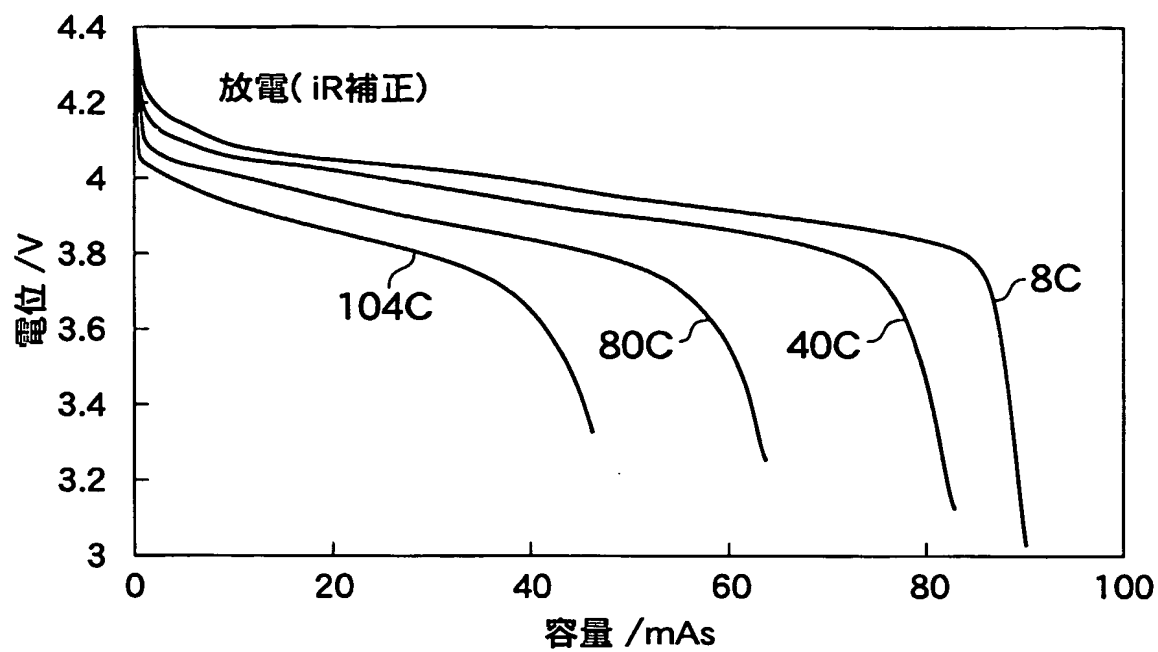
図10



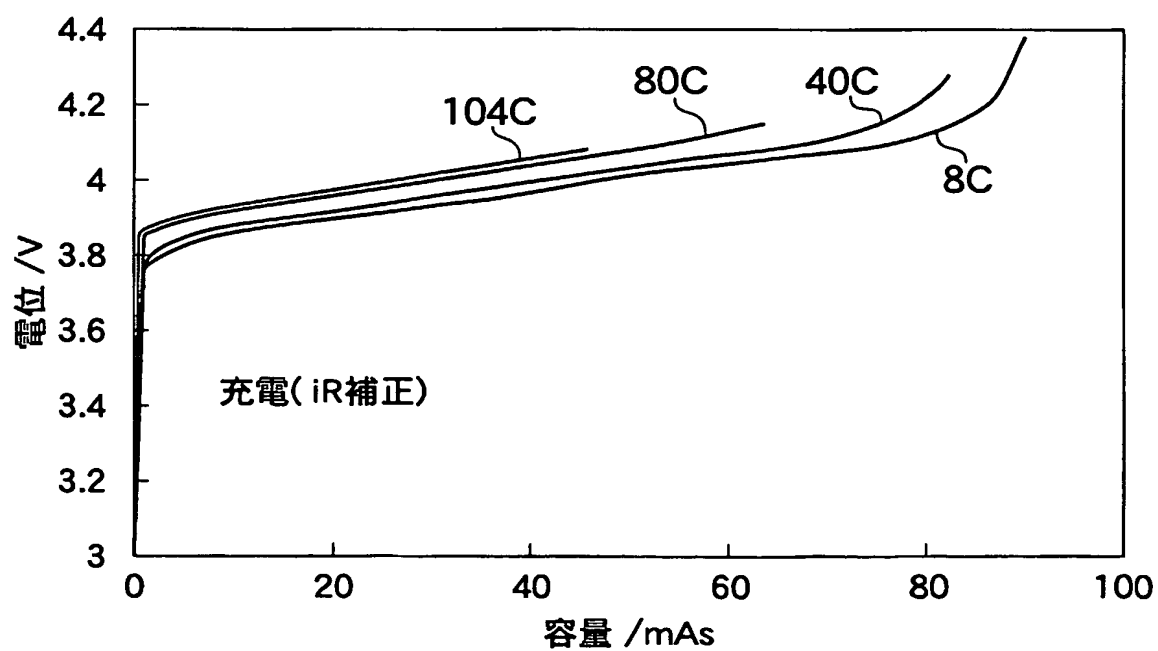
9/10

図11

(A)

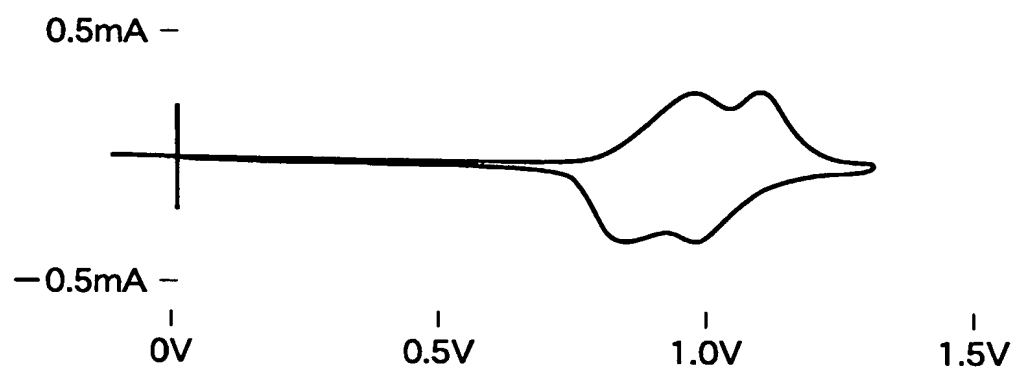


(B)



10/10

図 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/04, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/04, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-117849 A (Sony Corp.), 19 April, 2002 (19.04.02), Claim 1 to 6; Par. Nos. [0028], [0063] (Family: none)	1, 2, 4, 7, 9, 10 3, 5, 6, 8, 11
X Y	JP 2002-158139 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 31 May, 2002 (31.05.02), Claims 1 to 4; Par. No. [0027] (Family: none)	1, 2, 4, 7, 9 3, 5, 6, 8, 11
X Y	JP 9-143503 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 June, 1997 (03.06.97), Claims 1, 2; Par. No. [0007]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 7, 9 3, 5, 6, 8, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 July, 2003 (01.07.03)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-42812 A (Yuasa Corp.), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0031], [0043] (Family: none)	1-5, 7-9, 11 3, 5, 6, 8, 11
X Y	JP 2002-33103 A (Yuasa Corp.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0036], [0041] (Family: none)	1-5, 7-9, 11 3, 5, 6, 8, 11
X Y	JP 2002-110232 A (Yuasa Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0028], [0033] (Family: none)	1-5, 7-9, 11 3, 5, 6, 8, 11
Y	JP 2001-351612 A (Matsushita Battery Industrial Co., Ltd.), 21 December, 2001 (21.12.01), Claims 1 to 5 (Family: none)	6
Y	JP 2000-285910 A (Kyocera Corp.), 13 October, 2000 (13.10.00), Drawings (Family: none)	6
Y	JP 2000-77061 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 March, 2000 (14.03.00), Claims 1 to 5 (Family: none)	6
Y	JP 9-97625 A (Seiko Instruments Inc.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claims 1 to 11 (Family: none)	6
P, A	JP 2003-36889 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims 1 to 8 (Family: none)	1-11
P, A	JP 2003-86174 A (Hosokawa Micron Corp.), 20 March, 2003 (20.03.03), Claims 1 to 8 (Family: none)	1-11
A	JP 2000-268879 A (Hitachi, Ltd.), 29 September, 2000 (29.09.00), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-250553 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims 1, 2 (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07043

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. However only the technical feature that "a conductive material-mixed electrode active material characterized in that an electrode active material and a conductive material are mixed with hard balls, stirred, and processed" links the inventions of four independent claims 1, 4, 7, 9 and the inventions of their dependent claims.

However, the above-mentioned technical feature cannot be a special technical feature since it is disclosed in documents 1-6 listed below.

Therefore there is no special technical feature so linking the group of inventions of claims 1-11 as to form a single general inventive concept. Consequently, the group of inventions of claims 1-11 does not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of inventions of the claims in the international application so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions is examined.

There are seven series of inventions A to G considering the dependence relationship of the inventions of the claims of the application.

- A: Claim 1-claim 2 referring to claim 1
- B: claim 1-claim 3 referring to claim 1
- C: claim 4-claim 5 referring to claim 4
- D: claim 4-claim 6 referring to claim 4
- E: claim 7-claim 8 referring to claim 7
- F: claim 9-claim 10 referring to claim 9
- G: claim 9-claim 11 referring to claim 9

The technical feature common to claims 3, 8, 11 is an electrode active material which is lithium manganese. However, use of lithium manganese as an electrode active material is disclosed in documents 4-6. Therefore there are no "special technical feature" common to any two or more of series A to G. Consequently, claims 1 to 11 define seven inventions.

[Document List]

1. JP 2002-117849 A (Sony Corp.) 2002.04.19
2. JP 2002-158139 A (Hitachi Maxell, Ltd.) 2002.05.31
3. JP 9-143503 A (Sanyo Electric Co., Ltd.) 1997.06.03
4. JP 2002-42812 A (Yuasa Corp.) 2002.02.08
5. JP 2002-33103 A (Yuasa Corp.) 2002.01.31
6. JP 2002-110232 A (Yuasa Corp.) 2002.04.12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹. H01M 4/02, 4/04, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹. H01M 4/02, 4/04, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-117849 A (ソニー株式会社) 2002.04.19 請求項1-6、段落0028, 0063など (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7, 9, 10 3, 5, 6, 8, 11
X Y	JP 2002-158139 A (日立マクセル株式会社) 2002.05.31 請求項1-4、段落0027など (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7, 9 3, 5, 6, 8, 11
X Y	JP 9-143503 A (三洋電機株式会社) 1997.06.03 請求項1, 2、段落0007、実施例など (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7, 9 3, 5, 6, 8, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.07.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司



4 X 9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-42812 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2002. 02. 08 請求項1-5、段落0031, 0043など (ファミリーなし)	1-5, 7-9, 11 3, 5, 6, 8, 11
X Y	JP 2002-33103 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2002. 01. 31 請求項1-6、段落0036, 0041など (ファミリーなし)	1-5, 7-9, 11 3, 5, 6, 8, 11
X Y	JP 2002-110232 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2002. 04. 12 請求項1-6、段落0028, 0033など (ファミリーなし)	1-5, 7-9, 11 3, 5, 6, 8, 11
Y	JP 2001-351612 A (松下電池工業株式会社) 2001. 12. 21 請求項1-5など (ファミリーなし)	6
Y	JP 2000-285910 A (京セラ株式会社) 2000. 10. 13 図面など (ファミリーなし)	6
Y	JP 2000-77061 A (三洋電機株式会社) 2000. 03. 14 請求項1-5など (ファミリーなし)	6
Y	JP 9-97625 A (セイコー電子工業株式会社) 1997. 04. 08 請求項1-11など (ファミリーなし)	6
P, A	JP 2003-36889 A (株式会社豊田中央研究所) 2003. 02. 07 請求項1-8など (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2003-86174 A (ホソカワミクロン株式会社) 2003. 03. 20 請求項1-8など (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2000-268879 A (株式会社日立製作所) 2000. 09. 29 請求項1-6など (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-250553 A (株式会社豊田中央研究所) 2001. 09. 14 請求項1, 2など (ファミリーなし)	1-11

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

別紙参照のこと

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別の技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲第1項、第4項、第7項、第9項に記載されている4つの独立請求項及びその従属項の発明は、「電極活物質と導電材は、硬球と攪拌混合して処理されることを特徴とする、導電材混合電極活物質」という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、上述の技術的事項については、下記の文献1-6に記載されているように公知であるから、当該技術的事項は、特別な技術的事項とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲第1項-第11項に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲第1項-第11項に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数、すなわち、発明の数につき検討する。

本出願の請求の範囲に記載されている発明は、その従属関係に照らし合わせると、次のA-Gの7つの系列が存在するものと認められる。

- ・ A：第1項-第1項を引用する第2項
- ・ B：第1項-第1項を引用する第3項
- ・ C：第4項-第4項を引用する第5項
- ・ D：第4項-第4項を引用する第6項
- ・ E：第7項-第7項を引用する第8項
- ・ F：第9項-第9項を引用する第10項
- ・ G：第9項-第9項を引用する第11項

ここで、第3項と第8項と第11項は、電極活物質がマンガン酸リチウムである点で共通するものであるが、電極活物質としてマンガン酸リチウムを用いいうることも文献4-6に示されているとおりである。してみれば、系列A-Gの間には、何れの2者、あるいはそれ以上の者の間においても共通する「特別の技術的事項」が存在しないものであるから、請求の範囲第1項-第11項には、7つの発明が記載されているものと認められる。

〔文献一覧〕

1. JP 2002-117849 A（ソニー株式会社）2002.04.19
2. JP 2002-158139 A（日立マクセル株式会社）2002.05.31
3. JP 9-143503 A（三洋電機株式会社）1997.06.03
4. JP 2002-42812 A（株式会社ユアサコーポレーション）2002.02.08
5. JP 2002-33103 A（株式会社ユアサコーポレーション）2002.01.31
6. JP 2002-110232 A（株式会社ユアサコーポレーション）2002.04.12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.